

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-036448  
(43)Date of publication of application : 05.02.2002

---

(51)Int.Cl. B32B 27/18  
B65D 65/40  
C08L 23/00  
C08L 29/04  
C08L 77/00  
// C08K 3/00  
C08L101/00

---

(21)Application number : 2000-225205 (71)Applicant : KURARAY CO LTD  
(22)Date of filing : 26.07.2000 (72)Inventor : MURATA TOMONORI  
TAKADA SHIGEKI

---

**(54) MULTILAYER STRUCTURE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a multilayer structure having excellent oxygen barrier properties and odor barrier properties as well as excellent transparency.

**SOLUTION:** The multilayer structure comprises a multilayer sheet having a layer obtained by adding an inorganic filler (B) having an aspect ratio of 5 or more such as a talc or the like and adding a deodorant (F) such as a zeolite or the like to a barrier resin (A) such as an ethylene/vinyl alcohol copolymer or the like and a layer obtained by adding the inorganic filler (B) and the deodorant (F) to a thermoplastic resin except the barrier resin (A) such as a polyamide or the like and manufactured by co-extrusion and at least uniaxially stretching by a stretching ratio of 2 or more.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 20.04.2007  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-36448  
(P2002-36448A)

(43) 公開日 平成14年2月5日 (2002. 2. 5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	F 3 E 0 8 6
			Z 4 F 1 0 0
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	
29/04		29/04	S
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-225205 (P2000-225205)	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成12年7月26日 (2000. 7. 26)	(72) 発明者	村田 知規 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	高田 重喜 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 多層構造体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 酸素バリア性および臭気バリア性に優れ、かつ透明性に優れた多層構造体を得ること。

【解決手段】 エチレン-ビニルアルコール共重合体などのバリア樹脂 (A) にタルクなどのアスペクト比5以上の無機フィラー (B)、及びゼオライトなどの脱臭剤 (F) を添加した層と、ポリアミドなどのバリア樹脂 (A) 以外の熱可塑性樹脂に上記の無機フィラー (B)、及脱臭剤 (F) を添加した層よりなる多層シートを共押出しにより作製し、少なくとも1軸方向に2倍以上延伸処理して多層フィルムとする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリア性樹脂(A)100重量部に対し、重量平均アスペクト比が5以上の無機フィラー

(B)1~25重量部および/または粒子径が0.5~10 $\mu$ mの脱臭剤(F)0.5~10重量部を含有してなる樹脂組成物(C)からなる層と、前記樹脂(A)以外の熱可塑性樹脂(D)に対し、重量平均アスペクト比が5以上の無機フィラー(B)1~25重量部および/または粒子径が0.5~10 $\mu$ mの脱臭剤(F)0.5~10重量部を含有してなる樹脂組成物(E)からなる層とを積層してなる多層構造体を、少なくとも一軸方向に2倍以上延伸してなる多層構造体。

【請求項2】 樹脂組成物(C)が、バリア性樹脂(A)100重量部に対し、重量平均アスペクト比が5以上の無機フィラー(B)1~25重量部および粒子径が0.5~10 $\mu$ mの脱臭剤(F)0.5~10重量部含有してなることを特徴とする、請求項1記載の多層構造体。

【請求項3】 樹脂組成物(E)が、熱可塑性樹脂(D)に対し、重量平均アスペクト比が5以上の無機フィラー(B)1~25重量部および粒子径が0.5~10 $\mu$ mの脱臭剤(F)0.5~10重量部含有してなることを特徴とする、請求項1記載の多層構造体。

【請求項4】 バリア性樹脂(A)がエチレン含有量5~60モル%、ビニルエステル成分のケン化度が85%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体またはポリメタキシリレンアジバミドである請求項1~3のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項5】 熱可塑性樹脂(D)がポリアミド系樹脂である請求項1~4のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項6】 熱可塑性樹脂(D)がポリオレフィン系樹脂である請求項1~4のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項7】 全層厚みが5~100 $\mu$ mであり、かつ樹脂組成物(C)層の厚みが2~20 $\mu$ mである請求項1~6のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項8】 ヘイズが10%以下である請求項7記載の多層構造体。

【請求項9】 請求項1~8のいずれかに記載の多層構造体の少なくとも片側にヒートシール層を積層してなる多層構造体。

【請求項10】 請求項1~9のいずれかに記載の多層構造体からなる多層容器。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素バリア性および臭気バリア性に優れ、かつ透明性に優れた多層構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィンやポリスチレンのような

疎水性熱可塑性樹脂は、その優れた溶融成形性、二次加工性、機械特性、経済性から、食品分野においてはフィルム、ボトル、カップ等の容器等に、非食品分野においては、生活用品、家電部品、自動車部品等に幅広く使用されている。また、機能性ポリマーとして酸素バリア性を有する樹脂を用いたフィルムがある。この場合、酸素透過が抑制されることから、特に食品包装用途に用いた場合、内容食品の酸素による劣化を押さえることで、食品の保存性が向上する。このため、ポリオレフィンやポリスチレンのような疎水性熱可塑性樹脂と酸素バリア性を有する樹脂との多層構造体は、酸素に対するバリア性が必要とされる食品分野等において幅広く使用されている。

【0003】しかしながら、これらの多層構造体は臭気バリア性が十分ではなく、内容物の臭気が外部に漏れ、風味の低下、他の物への匂い移り等が生じる。このため、酸素ガスバリア性を有する樹脂に、臭気バリア性を付与することが望まれている。

【0004】臭気バリア性に優れた多層構造体としては、特開平7-76338号公報には、紙基材と熱可塑性樹脂とを含む多層構成の包装材料において、少なくとも紙基材より容器としての内面側に臭気バリア層を設けるとともに、該紙基材の反対側に脱臭剤含有ポリオレフィン系樹脂層を設けたことを特徴とする食品容器用包装材料が記載されており、当該臭気バリア層に脱臭剤を含有させても良い旨が記載されている。しかしながら、バリア性樹脂と脱臭剤からなる樹脂組成物層を含む多層構造体を延伸することについては全く記載されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は酸素バリア性および臭気バリア性に優れ、かつ透明性に優れた多層構造体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題は、バリア性樹脂(A)100重量部および重量平均アスペクト比が5以上の無機フィラー(B)1~25重量部および/または粒子径が0.5~10 $\mu$ mの脱臭剤(F)0.5~10重量部を含有してなる樹脂組成物(C)層の少なくとも片側に、熱可塑性樹脂(D)100重量部および重量平均アスペクト比が5以上の無機フィラー(C)1~25重量部および/または粒子径が0.5~10 $\mu$ mの脱臭剤(F)0.5~10重量部を含有してなる樹脂組成物(E)層を積層してなる多層構造体を少なくとも一軸方向に2倍以上延伸してなる多層構造体を提供することにより達成される。

【0007】好適な実施態様では、本発明に用いられるバリア性樹脂(A)がエチレン含有量20~60モル%、ビニルエステル成分のケン化度が85%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体またはポリメタキシリレンアジバミドである。



【0008】好適な実施態様では、本発明の多層構造体は樹脂組成物(E)を樹脂組成物(C)層の両側に積層してなる。また、本発明に用いられる熱可塑性樹脂(D)はポリアミド系樹脂またはポリオレフィン系樹脂である。

【0009】また、好適な実施態様では、本発明の多層構造体は少なくとも片面にヒートシール層を積層してなる。

【0010】好適な実施態様では、本発明の多層構造体は全層厚みが5~100 $\mu$ mであり、かつ樹脂組成物(C)層の厚みが2~20 $\mu$ mであり、さらに好適な実施態様では当該多層構造体のヘイズが10%以下である。

【0011】好適な実施態様では、本発明の多層構造体は多層容器として用いられる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるバリア性樹脂(A)は、ガスバリア性を有する樹脂である。かかるバリア性樹脂(A)としては、酸素透過量が100mL $\cdot$ 20 $\mu$ m/m<sup>2</sup> $\cdot$ day(20 $^{\circ}$ C-65%RHで測定した値)以下であることが好ましい。酸素透過量の上限はより好適には10mL $\cdot$ 20 $\mu$ m/m<sup>2</sup> $\cdot$ day $\cdot$ atm以下であり、さらに好適には5mL $\cdot$ 20 $\mu$ m/m<sup>2</sup> $\cdot$ day $\cdot$ atm以下であり、特に好適には1mL $\cdot$ 20 $\mu$ m/m<sup>2</sup> $\cdot$ day $\cdot$ atm以下である。

【0013】また、本発明に用いられるバリア性樹脂(A)として、ポリビニルアルコール系樹脂または半芳香族ポリアミドを用いることも好適である。

【0014】本発明におけるポリビニルアルコール系樹脂とは、ビニルエステル重合体、またはビニルエステルと他の単量体との共重合体をアルカリ触媒等を用いてケン化して得られる樹脂のことを指す。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルなど)も使用できる。

【0015】また、本発明のポリビニルアルコール系樹脂のビニルエステル成分のケン化度は好適には90%以上であり、より好適には95%以上であり、更に好適には99%以上である。ケン化度が90モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下する虞があり、かつガソリンバリア性が不十分になる虞がある。なおここで、ポリビニルアルコール系樹脂がケン化度の異なる2種類以上のポリビニルアルコール系樹脂の配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をケン化度とする。かかるポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

【0016】本発明のポリビニルアルコール系樹脂としては、熔融成形が可能で、高湿度下でのガスバリア性が良好であり、かつ優れたガソリンバリア性を有する観点

から、エチレン-ビニルアルコール共重合体(以下、EVOHと略記することがある)が好適である。

【0017】本発明に用いられるEVOHとしては、エチレン-ビニルエステル共重合体をケン化して得られるものが好ましく、その中でも、エチレン含有量は5~60モル%であることが好ましい。エチレン含有量の下限はより好適には15モル%以上であり、さらに好適には25モル%以上である。エチレン含有量の上限はより好適には55モル%以下であり、さらに好適には50モル%以下である。エチレン含有量が5モル%未満の場合は熔融成形性が悪化する虞があり、60モル%を超えるとバリア性が不足する虞がある。

【0018】さらに、本発明に用いられるEVOH(A)のビニルエステル成分のケン化度は90%以上である。ビニルエステル成分のケン化度は、好ましくは95%以上であり、最適には99%以上である。ケン化度が90%未満では、ガスバリア性、熱安定性が不十分となる虞がある。

【0019】EVOH製造時に用いるビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルなど)も使用できる。また、EVOHは共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有することができる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。さらに、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体、例えば、プロピレン、ブチレン、あるいは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチルもしくは(メタ)アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸またはそのエステル、及び、N-ビニルピロリドンなどのビニルピロリドンを共重合することも出来る。

【0020】さらに、本発明の目的を阻害しない範囲でEVOHにホウ素化合物をブレンドすることもできる。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物のうちでもオルトホウ酸(以下、単にホウ酸と表示する場合がある)が好ましい。

【0021】ホウ素化合物をブレンドする場合、ホウ素化合物の含有量は好ましくはホウ素元素換算で20~2000ppm、より好ましくは50~1000ppmで



ある。この範囲にあることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満ではそのような効果が小さく、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

【0022】また、本発明に用いられるEVOHに対し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5~5000ppm含有させることも層間接着性や相容性の改善のために効果的であることから好ましい。アルカリ金属塩のより好適な含有量はアルカリ金属元素換算で20~1000ppm、さらには30~500ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪酸カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、磷酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウムが好適である。

【0023】また、本発明に用いられるEVOHに対しリン化合物を、リン元素換算で2~200ppm、より好適には3~150ppm、最適には5~100ppm含有させることも好ましい。EVOH中のリン濃度が2ppmより少ない場合や200ppmより多い場合には、溶融成形性や熱安定性に問題を生じることがある。特に、長時間にわたる溶融成形を行なう際のゲル状ブツの発生や着色の問題が発生しやすくなる。EVOH中に配合するリン化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン化合物を添加することが好ましく、特にリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウムが好ましい。

【0024】また本発明の目的を阻害しない範囲で熱安定剤、酸化防止剤、グリセリンやグリセリンモノステアレートなどの可塑剤をEVOHにブレンドすることもできる。

【0025】本発明に用いるEVOHの好適なメルトフローレート(MFR)(190℃、2160g荷重下)は0.1~50g/10分であり、より好適には0.3~40g/10分、更に好適には0.5~30g/10分である。但し、融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値で表す。これらのEVOH樹脂は、それぞれ単独で用い

ることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0026】また、本発明に用いられる半芳香族ポリアミドとしては、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンのような芳香族ジアミンとアジピン酸、セバシン酸のような脂肪族ジカルボン酸との重合体や、テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸と、ヘキサメチレンジアミン、2,2,4および/または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタンのような脂肪族または脂環式ジアミンとの重合体などが挙げられる。これらの半芳香族ポリアミドは1種または2種以上混合して用いることは任意である。これらの半芳香族ポリアミドの中でも、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重合体(ポリメタキシリレンジアミンアジバミド)を用いることが、ガスバリア性の観点から好適である。

【0027】以上に例示されたバリア性樹脂(A)の中でも、ガスバリア性の観点からエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)およびポリメタキシリレンジアミンアジバミド(MXD-6)が好適であり、特にEVOHを用いることが好ましい。

【0028】なお、本発明における無機フィラー(B)の重量平均アスペクト比( $\alpha$ )とは、重量平均フレーク径 $l$ と、以下の方法により測定される無機フィラーの重量平均フレーク厚さ $d$ より(1)式を用いて算出される値である。

$$\alpha = l/d \quad (1)$$

(1)式における無機フィラーの重量平均フレーク径 $l$ は、粉体を各種目開きのマイクロシブまたはフルイで分級し、その結果をRosin-Rammler線図にプロットし、測定に供した粉体の全重量の50重量%が通過するマイクロシブまたはフルイの目開き $l_{50}$ に相当する値である。すなわち粉体の重量平均フレーク径 $l$ は(2)または(3)式で定義される。

$$l = l_{50} \quad (\text{マイクロシブの場合}) \quad (2)$$

$$l = 2^{0.5} l_{50} \quad (\text{フルイの場合}) \quad (3)$$

ここで、粉体のうち粒度の大きい部分についてはフルイによって分級されるものであり、粒度の細かい部分についてはマイクロシブによって分級されるものである。一方、無機フィラーの重量平均フレーク厚さ $d$ とは、C. E. Capesらの報告による水面単粒子膜法{C. E. Capes and R. C. Coleman, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 12, No. 2, P. 124-126 (1973)}により測定されるフレークの水面での占有面積 $S$ を用いて以下の(4)式より算出される値である。

$$d = W / \{ \rho (1 - \varepsilon) \cdot S \} \quad (4)$$

ここで $W$ は測定に供した粉体の重量、 $\rho$ は粉体の比重、



(1-ε)は粉体が水面上で最密充填状態をとった場合の占有率である。

【0029】また、バリア性樹脂(A)との親和性を向上させ延伸時の穴開きを防止するために、無機フィラー(B)の表面に対して表面処理剤(例えばシランカップリング剤等)での処理を施すことも好ましい。

【0030】上記の無機フィラー(B)の重量平均アスペクト比(α)は5以上が好適であり、更に好適には10以上である。5未満では酸素バリア性および臭気バリア性付与効果が小さくなる場合がある。

【0031】上記に示した無機フィラー(B)の好ましい例としては、マイカ、セリサイト、ガラスフレークおよびタルクが挙げられるが、これらに限定されない。これらの無機フィラーは単独で用いることもできるし、また複数種で用いることもできる。これらの無機フィラーの中では、酸素バリア性および臭気バリア性等の観点から、タルクが最も好ましい。

【0032】本発明に用いられる脱臭剤(F)とは、臭気成分を物理吸着もしくは物理吸着および化学吸着により脱臭する多孔性活性物質や、臭気成分を酸化還元反応作用によって分解する触媒物質を指す。多孔性活性物質としては、天然ゼオライト、合成ゼオライト、やシリカ、活性酸化アルミニウム、活性アルミニウムや、粘土、合成粘土等が挙げられ、このうち粘土、合成粘土としては活性白土、酸性白土、ベントナイト、ゼピオライト、合成フライボントイト系脱臭剤などが挙げられる。これらは多層構造体の構成や、臭気成分により適宜選択され、単独または2種以上混合され用いられる。特に酸、塩基の両臭気成分に対するバリア性が必要な場合、脱臭剤に固体酸性および固体塩基性の両方を有する合成フライボントイト系脱臭剤が好適である。

【0033】本発明に用いられる脱臭剤(F)の粒子径は0.5~10μmであり、より好適には1~8μmであり、さらに好適には1~5μmであり、特に好適には1~4μmである。脱臭剤(F)の粒子径が10μmを超える場合は、臭気バリア性および透明性が不十分なものとなる。また、本発明の多層構造体は少なくとも一軸方向に2倍以上延伸されてなるが、脱臭剤(F)の粒子径が1~4μmである場合は特に顕著に延伸前の多層構造体の延伸性が向上し、臭気バリア性および透明性の改善効果が顕著になる観点から好適である。かかる粒子径の小さい脱臭剤を製造する方法は特に限定されないが、一般に市販されている脱臭剤に対して粉碎処理を行う方法などが好適なものとして例示される。

【0034】なお、本発明における脱臭剤(F)の粒子径とは、吸着剤を電子顕微鏡により1000倍に拡大した写真を撮影し、その中から、無作為に20個の吸着剤選り出し、定規により粒径を測定した。この操作を3回繰り返し、計60個の測定結果から吸着剤の平均径を求めた。

【0035】本発明の多層構造体を構成する樹脂組成物(C)は、バリア性樹脂(A)100重量部に対し、重量平均アスペクト比が5以上の無機フィラー(B)1~25重量部および/または粒子径0.5~10μmの脱臭剤(F)0.5~10重量部からなる。無機フィラー(B)の配合量は、より好適にはバリア性樹脂(A)100重量部に対して1.5~24重量部であり、特に好適には3~23重量部である。一方脱臭剤(F)の配合量は、より好適にはバリア性樹脂(A)100重量部に対して0.5~8重量部であり、特に好適には0.5~6重量部である。バリア性樹脂(A)100重量部に対して、無機フィラー(B)配合量が1重量部に満たない場合、もしくは脱臭剤(F)の添加量が0.5重量部に満たない場合は十分な臭気バリア性が得られない。また、バリア性樹脂(A)100重量部に対して、無機フィラー(B)配合量が25重量部を超える場合、もしくは脱臭剤(F)の添加量が10重量部を超える場合は、十分な透明性が得られないことがある。

【0036】特に、バリア性樹脂(A)に無機フィラー(B)および脱臭剤(F)を含有させることが好ましい。無機フィラー(B)および脱臭剤(F)を含有させることで酸素バリア性と臭気バリア性をさらに改善することが出来る。

【0037】本発明で用いられる熱可塑性樹脂(D)としては、特に限定されないが、ポリアミド系樹脂またはポリオレフィン系樹脂が好適である。熱可塑性樹脂(D)としてポリアミド系樹脂を用いる場合は、中でも透明性および成形性の観点から、ポリカブラミド(ナイロン-6)またはその共重合体が好ましく、ポリカブラミド(ナイロン-6)が最も好ましい。また、熱可塑性樹脂(D)としてポリオレフィン系樹脂を用いる場合は、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アイオノマー樹脂、あるいは上記ポリオレフィンに無水マレイン酸等をグラフト重合等により反応させた変性ポリオレフィン等が好適なものとして挙げられるが、中でも得られる多層構造体の機械強度および延伸性の観点から、ポリプロピレン樹脂を用いることが好ましい。

【0038】本発明の多層構造体を構成する樹脂組成物(E)は、熱可塑性樹脂(D)100重量部に対し、重量平均アスペクト比が5以上の無機フィラー(B)1~25重量部および/または粒子径0.5~10μmの脱臭剤(F)0.5~10重量部からなる。無機フィラー(B)の配合量は、より好適にはバリア性樹脂(A)100重量部に対して1.0~25重量部であり、特に好適には1.5~25重量部である。一方脱臭剤(F)の配合量は、より好適にはバリア性樹脂(A)100重量部に対して0.5~8重量部であり、特に好適には0.5~6重量部である。バリア性樹脂(A)100重量部に対して、無機フィラー(B)配合量が1重量部に満た



ない場合、もしくは脱臭剤(F)の添加量が0.5重量部に満たない場合は十分な臭気バリア性が得られない。また、バリア性樹脂(A)100重量部に対して、無機フィラー(B)配合量が25重量部を超える場合、もしくは脱臭剤(F)の添加量が10重量部を超える場合は、十分な透明性が得られないことがある。

【0039】また、本発明の目的を阻害しない範囲で、上記の樹脂組成物(C)層および樹脂組成物(E)中に滑剤、熱安定化剤等の各種添加剤を適量ブレンドすることは任意である。

【0040】樹脂組成物(C)を得る方法は特に限定されない。通常の熔融混練装置により、各成分(バリア性樹脂(A)、無機フィラー(B)および/または脱臭剤(F))を熔融混練する方法や、バリア性樹脂(A)を溶剤に溶解させた溶液に、無機フィラー(B)および/または脱臭剤(F)を添加・混合する方法などが挙げられる。また、特にバリア性樹脂(A)がEVOHである場合はケン化後の析出前のペースト状態で、無機フィラー(B)および/または脱臭剤(F)を添加・混合する方法も好適なものとして例示される。これらの中でも、各成分を通常の熔融混練装置により熔融混練する方法が好ましく、各成分を同時に単軸または2軸スクルー押出機などでペレット化し、乾燥する方法が特に好ましい。

【0041】樹脂組成物(E)を得る方法も特に限定されず、上述の樹脂組成物(C)を得る方法と同様の手段を用いて得ることができる。

【0042】本発明の多層構造体は、バリア性樹脂(A)100重量部に対し、重量平均アスベスト比が5以上の無機フィラー(B)1~25重量部および/または粒子径が0.5~10 $\mu$ mの脱臭剤(F)0.5~10重量部を含有してなる樹脂組成物(C)からなる層と、前記樹脂(A)以外の熱可塑性樹脂(D)に対し、重量平均アスベスト比が5以上の無機フィラー(B)1~25重量部および/または粒子径が0.5~10 $\mu$ mの脱臭剤(F)0.5~10重量部を含有してなる樹脂組成物(E)からなる層とを積層してなる多層構造体を、少なくとも一軸方向に2倍以上延伸してなる。

【0043】バリア性樹脂(A)としてEVOHまたはポリメタキシレンジアミンアジバミドを用い、熱可塑性樹脂(D)としてポリアミド系樹脂、特にポリカブラミド(ナイロン-6)またはその共重合体を用いた場合は、共押出成形により樹脂組成物(C)層と樹脂組成物層(E)層との間に充分な層間接着力を発現させることが可能であるため、延伸性、機械強度、酸素バリア性および臭気バリア性の観点から、樹脂組成物(C)層をC、樹脂組成物層(E)層をEとした場合、本発明の多層構造体の層構成としては、C/EまたはE/C/Eが好ましく、特にE/C/Eの構成を有することが好ましい。

【0044】また、本発明の多層構造体の層構成に関しては、樹脂組成物(C)層と樹脂組成物(E)層の間に、接着性樹脂層を設けることもできる。樹脂組成物(C)層をC、樹脂組成物層(E)層をE、接着性樹脂層をAdとした場合、本発明の多層構造体の層構成としては、C/E、E/Ad/C、E/C/E、E/Ad/C/Ad/Eなどが例示される。熱可塑性樹脂(D)としてポリプロピレン樹脂を用いた場合は、E/Ad/CおよびE/Ad/C/Ad/Eの構成が好ましく、特に機械強度、酸素バリア性および臭気バリア性の観点からE/Ad/C/Ad/Eの構成を有することが好ましい。本発明の多層構造体は少なくとも一軸方向に二倍以上延伸されていることを特徴とするが、かかる延伸を行う際に、樹脂組成物(C)層の両側に樹脂組成物(E)層が積層されていることにより、優れた酸素バリア性および臭気バリア性を発現させることが可能となる。

【0045】次に、本発明の多層構造体の製造方法について述べる。本発明の延伸前の多層構造体を得る方法は、特に限定されるものではない。一般のポリオレフィン等の分野で実施されている成形方法、例えば、Tダイ成形、インフレーション成形、ドライラミネート成形、押出コーティング、共押出成形などの方法が採用できる。中でも、各々の樹脂を押出機で溶融させ、丸ダイまたはTダイより多層で吐出・冷却する共押出成形による方法が工程を簡略化でき、製造コストを抑えられる面からも好ましい。また、上記に示したように、バリア性樹脂(A)としてEVOHまたはポリメタキシレンジアミンアジバミドを用い、熱可塑性樹脂(D)としてポリアミド系樹脂、特にポリカブラミド(ナイロン-6)またはその共重合体を用いた場合は、共押出成形により樹脂組成物(C)層と樹脂組成物(E)層との間に充分な層間接着力を発現させることが可能であり、接着性樹脂を介在させる必要がなくなるため、多層構造体の厚みを低減でき、透明性をより改善することが可能である。かかる観点からも、共押出成形を行うことが特に好ましい。成形温度は特に限定されず、バリア性樹脂(A)および熱可塑性樹脂(D)の種類によっても異なるが、170~270 $^{\circ}$ Cの範囲で選ぶことが多い。

【0046】上記に例示した方法で得られた多層構造体を、少なくとも一軸方向に2倍以上延伸することにより本発明の多層構造体を得られる。本発明の多層構造体は少なくとも一軸方向に2倍以上延伸されてなることが必須であり、延伸倍率が2倍に満たない場合は、本発明の効果である酸素バリア性、臭気バリア性および透明性を充分に発揮することが出来ない。

【0047】これらの多層構造体の好ましい製造方法としては、以下の2方法が例示されるが、これらに限定されない。その一方法は、バリア性樹脂(A)と無機フィラー(B)もしくは脱臭剤(F)からなる樹脂組成物(C)層および熱可塑性樹脂(D)と無機フィラー

10

20

30

40

50



(B) もしくは脱臭剤 (F) からなる樹脂組成物 (E) 層が同時に共押出成形されてなる多層構造体を、縦方向に2倍以上、横方向に2倍以上に二軸延伸する方法である。また、他の方法は縦方向に2倍以上に延伸された熱可塑性樹脂 (D) と無機フィラー (B) もしくは脱臭剤 (F) からなる樹脂組成物 (E) 層上にバリア性樹脂 (A) と無機フィラー (B) もしくは脱臭剤 (F) からなる樹脂組成物 (C) 層を含む少なくとも一層を押出コーティングしてなる多層構造体を、横方向に2倍以上に延伸する方法である。

【0048】延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよいが、多層構造体の透明性、酸素バリア性および臭気バリア性の改善効果の観点から、二軸延伸が好ましい。特に、樹脂組成物 (C) 層および樹脂組成層 (E) が二軸延伸されることが多層構造体の物性の観点から好ましいため、上記に例示した多層構造体の製造方法の二方法の内では、バリア性樹脂 (A) と無機フィラー (B) もしくは脱臭剤 (F) からなる樹脂組成物 (C) 層および熱可塑性樹脂 (D) と無機フィラー (B) もしくは脱臭剤 (F) からなる樹脂組成物 (E) 層が同時に共押出成形されてなる多層構造体を、縦方向に2倍以上、横方向に2倍以上に二軸延伸する方法が特に好ましい。好適な延伸倍率は樹脂組成物 (C) の組成および樹脂組成物 (D) の種類によって異なる。バリア性樹脂 (A) が EVOH からなり、熱可塑性樹脂 (D) がポリアミド系樹脂であり、多層構造体が二軸延伸される場合は、面積倍率で3倍以上、より好ましくは4倍以上、特に好ましくは5倍以上延伸することが、透明性、酸素バリア性および臭気バリア性を改善効果の観点から好ましい。また、バリア性樹脂 (A) が EVOH であり、熱可塑性樹脂 (D) がポリプロピレン樹脂であって、樹脂組成物 (C) 層と樹脂組成物 (E) 層が接着性樹脂層を介して積層されており、多層構造体が二軸延伸される場合は、面積倍率で5倍以上、より好ましくは10倍以上、特に好ましくは15倍以上で延伸することが、透明性、酸素バリア性および臭気バリア性を改善効果の観点から好ましい。

【0049】中でも、透明性が特に重視される実施態様においては、用いられるバリア性樹脂 (A) が EVOH からなり、ポリアミド系樹脂からなる熱可塑性樹脂 (D) および樹脂組成物 (C) を、共押出成形により樹脂組成物 (C) 層の両側に熱可塑性樹脂 (D) を積層し、かかる多層構造体を少なくとも一軸方向に2倍以上延伸してなる多層構造体を用いることが好ましく、面積倍率で4倍以上に二軸延伸を行う実施態様がさらに好ましい。

【0050】多層構造体の延伸倍率が2倍未満の場合ではフィルムは透明性、機械強度、酸素バリア性および臭気バリア性が十分発現しない。

【0051】多層構造体を延伸する方法としては、公知

の延伸方法を採用することができる。ダブルバブル法、テンター法、ロール法などで一軸または二軸延伸する方法等があるが、フィルム精度が優れている点で、テンター法が好ましい。延伸方法としては、数本の異なるロールを組み合わせた縦延伸機でまず縦方向に延伸後、テンター式延伸機で横方向に延伸しても良いし、逆に先に横方向に延伸後、縦方向に延伸しても構わない。またクリップの間隔毎に次第に広がっていくテンター式延伸機で同時2軸延伸する方法でもよい。延伸された多層構造体を延伸後さらに熱可塑性樹脂 (D) のガラス転移点以上融点以下の温度で、緊張下熱処理することは任意である。

【0052】延伸した後の多層構造体の厚み構成に関しては用途等によって任意に設定され、特に限定されるものではないが、全体の厚みが5~100 $\mu$ mで、かつ樹脂組成物 (C) 層厚みが2~20 $\mu$ mであることが好ましい。多層構造体全体の厚みを5 $\mu$ m未満とした場合は、十分な強度を保持することができない虞がある。また、多層構造体全体の厚みが100 $\mu$ mより厚い場合は、多層構造体のコストが上昇する他、透明性が悪化する虞がある。また、樹脂組成物 (C) 層の厚みが2 $\mu$ m未満の場合は、ピンホールが発生しやすくなる虞があり、樹脂組成物 (C) 層の厚みが20 $\mu$ mを超える場合は、コストが上昇する他、成形性が不満足になる虞がある。

【0053】多層構造体の機械強度、酸素バリア性および臭気バリア性の観点からは、全層厚みの下限は10 $\mu$ m以上であることが好ましく、15 $\mu$ m以上であることがさらに好ましい。また、樹脂組成物 (C) 層厚みの下限は3 $\mu$ m以上であることが好ましく、5 $\mu$ m以上であることが特に好ましい。また、透明性が特に要求される用途などにおいては、多層構造体の全層厚みは80 $\mu$ m以下であることが好ましく、より好ましくは60 $\mu$ m以下であり、さらに好ましくは40 $\mu$ m以下であり、特に好ましくは30 $\mu$ m以下である。同様に、透明性が特に要求される用途などにおいては樹脂組成物 (C) の厚みの上限は15 $\mu$ m以下が好ましく、10 $\mu$ m以下であることがさらに好ましい。このように、透明性を重視するために樹脂組成物 (C) 層およびフィルム全層の厚みを小さくした場合においても、十分な臭気バリア性および酸素バリア性が得られる観点からも、本発明の意義は大きい。

【0054】上述のように、本発明の多層構造体は好適には全層厚みが5~100 $\mu$ mであり、かつ樹脂組成物 (C) 層の厚みが2~20 $\mu$ mである。より好適な実施態様では、かかる多層構造体のヘイズは10%以下であることが好ましい。本発明の多層構造体を多層包装容器などに用いる場合は、内容物の視認性の観点から、ヘイズは10%以下であることが特に好ましい。

【0055】こうして得られた多層構造体の用途は、多



層構造体の厚みや、外層に使用する熱可塑性樹脂によって異なる。本発明の多層構造体は透明性に極めて優れているため、本発明の多層構造体は多層フィルムや多層容器として用いることが好ましい。多層容器としては本発明の多層構造体からなる多層フィルムを成形してなる多層容器や、多層のバリソンを二軸延伸ブロー成形してなる多層ボトルなどが挙げられるが、延伸条件を適切に制御しやすい観点から、多層フィルムを作製し、かかる多層フィルムを容器として成形することが好ましい。また、透明性に優れ、内容物の視認性が良好であることから、当該多層フィルムを成形してなるフレキシブルパウチとして本発明の多層構造体を用いることが特に好適である。

【0056】本発明の多層構造体は高い臭気バリア性を有するため、食品包装容器に用いることが好適であり、特に調味料包装用フレキシブルパウチとして使用するのに適している。特に、熱可塑性樹脂(D)としてポリアミドを用いた多層フィルムを成形してなるフレキシブルパウチは透明性に優れるため、調味料包装用フレキシブルパウチとして使用するのに適している。

【0057】本発明の多層構造体をフレキシブルパウチとして用いる場合には、本発明の多層構造体からなる多層フィルムの両側、もしくは片側に、接着剤を介してポリエチレン等のヒートシール材を積層して用いることが好ましい。かかるヒートシール材としては、直鎖状低密度ポリエチレンまたはポリプロピレン樹脂が好ましい。

【0058】ヒートシール材をラミネートする方法としては公知のドライラミネート方法または押出ラミネート法等を採用することができる。

【0059】ヒートシール材の厚みには特に制限はないが、経済性と強度より1~1000 $\mu$ m、好ましくは3~300 $\mu$ m、より好ましくは5~100 $\mu$ m、特に好ましくは5~50 $\mu$ mである。

【0060】こうして得られた多層フィルムを主に調味料を包装するパウチとして使用する場合について例示する。まず該フィルムを用い、熱シールなどの手段を用いてパウチを作製する。次に内容物を充填し、必要に応じて公知の手段により内部を脱気状態にして、あるいは窒素ガス、炭酸ガス等の不活性ガスで内部を置換した後、熱シールなどの手段で密閉する。

【0061】調味料としては、醤油、ソース、食酢、みりん、ドレッシング、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、味噌、ラード、そうめん、そば、うどん、冷やし中

華等のつゆ等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中で、食酢、ドレッシング、マヨネーズ、冷やし中華つゆのような酢を含有する食品を包装した場合に、本発明の効果が顕著に発揮されるので好ましい。

【0062】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが、これにより何ら限定されるものではない。本発明における各種試験は以下の方法に従って行った。

【0063】・酸素バリア性

- 10 試料フィルムの一部を切り取り、20℃-85%RHに湿度調整した後、酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製、OX-TRAN-10/50A)にて、酸素透過量( $\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )を測定することで評価した。

【0064】・臭気バリア性

- 片側に40 $\mu$ m厚みの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム(以下、LLDPEフィルムと略することがある)をドライラミネートした多層フィルムを用いて10×5cmのパウチを作製し、内容物(冷やし中華たれ)を10g  
20 充填した。充填したパウチを100mlのスクリュウ管に入れ、試験サンプルを20℃の条件下で保管し、12時間毎に5名のパネラーの鼻で臭気漏れの有無を確認し、その平均値で判定した。

良 10>9>...>2>1 悪

【0065】・透明性

試料フィルムの一部を切り取り、村上色彩技術研究所製HR-100を用い、ASTM D1003-61に従ってヘイズ値を測定した。

【0066】・耐衝撃性

- 30 片側に40 $\mu$ m厚みの直鎖状ポリエチレン(LLDPE)フィルムをドライラミネートした多層フィルムを用いて10×5cmのパウチを作製し、内容物(冷やし中華たれ)を10g充填した。得られたパウチを20℃-65%RHの条件下に十分調湿後、10個のパウチを20℃の室内でコンクリート床上に1mの高さから、袋面と床面が平行になるように落下させ、破損状況を目視で観察した。

良 10>9>...>2>1 悪

- 【0067】以下の実施例については、以下の表1~2に示す樹脂を原料として用いた。ここで表1はバリア性樹脂(A)、表2は熱可塑性樹脂(D)を記載した。

【0068】

【表1】



		酸素透過量 *1)	融点 (℃)	MFR (g / 10分)	
A-1	EVOH (エチレン含有量32 モル%, ケン化度99.6%)	0.4	183	1.3 *2)	(株) クラレ製、F101AZ
A-2	MXD-6	4.3	237	7.9 *3)	(株) 三菱瓦斯化学製、 MXナイロン6007
A-3	EVOH (エチレン含有量48 モル%, ケン化度99.6%)	3.2	160	6.4 *2)	(株) クラレ製、G156A

\*1) mL・20μm/m<sup>2</sup>・day・atm (20℃-65%RH)

\*2) 190℃、2160g荷重で測定

\*3) 275℃、325g荷重で測定

【0069】

\* \* 【表2】

		MFR (g / 10分)	
D-1	ポリアミド6 (Ny)		宇部興産製 宇部ナイロン1024FDX41
D-2	ポリプロピレン (PP)	2.0 *1)	(株) チッソ製、 チッソポリプロX4141

\*1) 230℃、2160g荷重で測定

## 【0070】実施例1

エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6%のEVOH (A-1) 100重量部、粒子径3μmのタルク (B) (富士タルク (株) 製、LMS-400) 20重量部および粒子径2.3μmの脱臭剤 (F) (水澤化学製「ミズカナイトHP」) を粉砕して作製) 2.5重量部をドライブレンドした後、2軸スクリュウタイプのベント型押出機に入れ、220℃で押出ペレット化を行い、樹脂組成物 (C) を得た。

【0071】熱可塑性樹脂 (D) としてポリアミド樹脂 (D-1) 100重量部、粒子径3μmのタルク (B) (富士タルク (株) 製、LMS-400) 5重量部および粒子径2.3μmの脱臭剤 (F) (水澤化学製「ミズカナイトHP」) を粉砕して作製) 2.5重量部をドライブレンドした後、2軸スクリュウタイプのベント型押出機に入れ、240℃で押出ペレット化を行い、樹脂組成物 (E) を得た。

【0072】上記の樹脂組成物 (C) と樹脂組成物 (E) をそれぞれ別々の押出機に入れ、2種3層の共押出装置を用いて、樹脂組成物 (E) / 樹脂組成物 (C) / 樹脂組成物 (E) (45/45/45 μm) の構成になるように共押出して延伸前のフィルムを作製した。押出成形は、樹脂組成物 (E) を一軸スクリュウ (40mmφ) を用いて250℃で、樹脂組成物 (C) を一軸スクリュウ (40mmφ) を用いて230℃で、それぞれ押出すことによって行った。

【0073】得られた2種3層の多層フィルムを熱風で1分間予備加熱後、バンタグラフ式二軸延伸機を用いて

延伸温度150℃、延伸速度5m/minで縦方向横方向各々に2.5倍に、同時二軸延伸を行った。なお、ここで延伸温度とは、多層構造体を所定時間加熱した後、延伸直前の多層構造体の表面温度を測定した値を指す。

【0074】さらに、得られた延伸多層フィルムの片側に、40μm厚みの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム (東セロTUX-TC #40、以下LLDPEフィルムと略することがある) をドライラミネートした。ドライラミネート用接着剤としてはタケラックA-385 (武田薬品工業 (株) 製) を主剤として、タケネートA-10 (武田薬品工業 (株) 製) を硬化剤として使用した。接着剤の塗布量は2.3g/m<sup>2</sup>であった。ラミネート後、40℃、3日間養生を実施した。こうして得られた多層フィルムを用いて酸素バリア性、臭気バリア性、透明性および耐衝撃性の評価を行った。結果を表3に示す。

## 40 【0075】実施例2

エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6%のEVOH (A-1) 100重量部、粒子径3μmのタルク (B) (富士タルク (株) 製、LMS-400) 20重量部をドライブレンドした後、2軸スクリュウタイプのベント型押出機に入れ、220℃で押出ペレット化を行い、樹脂組成物 (C) を得た。

【0076】熱可塑性樹脂 (D) としてポリアミド樹脂 (D-1) 100重量部、粒子径3μmのタルク (B) (富士タルク (株) 製、LMS-400) 5重量部をドライブレンドした後、2軸スクリュウタイプのベント型



押出機に入れ、240℃で押出ペレット化を行い、樹脂組成物(E)を得た。樹脂組成物(C)および樹脂組成物(E)として上記で作成したものを使用した以外は実施例1と同様に多層フィルムを製造し、当該多層フィルムの評価を行った。結果を表3に示す。

#### 【0077】実施例3

エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6%のEVOH(A-1)100重量部 および粒子径2.3μmの脱臭剤(F)(水澤化学製「ミズカナイトHP」)を粉砕して作製2.5重量部をドライブレンドした後、2軸スクリュウタイプのベント型押出機に入れ、220℃で押出ペレット化を行い、樹脂組成物(C)を得た。

【0078】ポリアミド樹脂(D-1)100重量部および粒子径2.3μmの脱臭剤(F)(水澤化学製「ミズカナイトHP」)を粉砕して作製2.5重量部をドライブレンドした後、2軸スクリュウタイプのベント型押出機に入れ、220℃で押出ペレット化を行い、熱可塑性樹脂(D)を得た。樹脂組成物(C)および樹脂組成物(E)として上記で作成したものを使用した以外は実施例1と同様に多層フィルムを製造し、当該多層フィルムの評価を行った。結果を表3に示す。

#### 【0079】実施例4~8

実施例3で使用した樹脂組成物(C)のかわりに表3記載の樹脂組成物(C)を使用した以外は、実施例3と同様に多層フィルムを製造し、当該多層フィルムの評価を行った。結果を表3に示す。

#### 【0080】実施例9

実施例1で用いた樹脂組成物(C)と、熱可塑性樹脂(D)としてポリプロピレン樹脂(D-2)100重量部、粒子径3μmのタルク(B)(富士タルク(株)製、LMS-400)5重量部および粒子径2.3μmの脱臭剤(F)(水澤化学製「ミズカナイトHP」)を粉砕して作製2.5重量部をドライブレンドした後、2軸スクリュウタイプのベント型押出機に入れ、230℃で押出ペレット化を行うことで得た樹脂組成物(E)、および接着性樹脂として無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂(三井化学製「アドマーQF551」)をそれぞれ別々の押出機に入れ、3種5層の共押出装置を用いて、樹脂組成物(E)/接着性樹脂/樹脂組成物(C)/接着性樹脂/樹脂組成物(E)(270/30/150/30/270μm)の構成になるように共押出して延伸前の多層構造体を得た。押出成形は、樹脂組成物(E)が一軸スクリュウ(65mmφ)を用いて240℃で、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂が一軸スクリュウ(40mmφ)を用いて240℃で、樹脂組成物(C)が一軸スクリュウ(40mmφ)を用いて210℃で、それぞれ押出すことによって行った。

【0081】得られた多層構造体の延伸はパンタグラフ

式2軸延伸機を用いて以下の方法で行った。すなわち、得られた多層構造体を熱風で1分間予備加熱後、160℃の延伸温度で、延伸速度5m/minで縦方向横方向各々に4.5倍に、同時延伸した。延伸終了後、多層構造体の収縮防止のため、2分間張力をかけたままの状態、延伸機中に静置した。なお、延伸温度、および熱処理温度は、実施例1と同様な方法で測定した。得られた多層フィルムについて、実施例1と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

#### 【0082】比較例1

樹脂組成物(E)としてポリアミド樹脂(D-1)のみを使用した以外は実施例1と同様に多層フィルムを製造し、当該多層フィルムの評価を行った。結果を表3に示す。

#### 【0083】比較例2

樹脂組成物(C)として、EVOH(A-1)のみを使用した以外は実施例1と同様に多層フィルムを製造し、当該多層フィルムの評価を行った。結果を表3に示す。

#### 【0084】比較例3

20 実施例1で使用したものと同一樹脂組成物(C)および樹脂組成物(E)を用い、樹脂組成物(E)/樹脂組成物(C)/熱可塑性樹脂(E)(7/7/7μm)からなる3層フィルムを作成し、無延伸の状態、実施例1と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

#### 【0085】比較例4

樹脂組成物(E)としてポリプロピレン(D-2)のみを使用した以外は実施例8と同様に多層フィルムを製造し、当該多層フィルムの評価を行った。結果を表3に示す。

#### 30 【0086】比較例5

実施例8で用いたものと同一樹脂組成物(C)および樹脂組成物(E)を使用し、3種5層の共押出装置を用いて、樹脂組成物(E)/接着性樹脂/樹脂組成物(C)/接着性樹脂/樹脂組成物(E)の多層フィルム(10/5/8/5/10μm)の構成になるように共押出して得た。押出成形は、樹脂組成物(E)が一軸スクリュウ(65mmφ)を用いて240℃で、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂が一軸スクリュウ(40mmφ)を用いて240℃で、樹脂組成物(C)が一軸スクリュウ(40mmφ)を用いて210℃で、それぞれ押出すことによって行った。得られた多層フィルムを、実施例1と同様に評価した。評価結果を表3に示す。

#### 【0087】比較例6

実施例1で用いた樹脂組成物(C)からなる厚み20μmの単層フィルムを使用し、実施例1に記載の条件に従って延伸を行った。得られた単層フィルムを実施例1と同様に評価した。評価結果を表3に示す。

#### 【0088】

【表3】



	樹脂組成物 (C)			樹脂組成物 (E)			層構成*)	延伸倍率 (縦×横)	フィルム 全体厚み	樹脂組成物 (C) 厚み	酸素 バリア性	臭気 バリア性	透明性 (ヘイズ)	耐衝撃性
	バリア性 樹脂 (A) (重量部)	無機フィ ラー (B) (重量部)	炭素系 樹脂 (F) (重量部)	熱可塑性樹 脂 (D) (重量部)	無機フィ ラー (B) (重量部)	炭素系 樹脂 (F) (重量部)								
実施例 1	A-1 100	20	2.5	D-1 100	5	2.5	(E)/(C)/(E)	2.5×2.5	21μm	7μm	0.6	10	8.0%	10
実施例 2	A-1 100	20	添加せず	D-1 100	5	添加せず	(E)/(C)/(E)	2.5×2.5	21μm	7μm	0.7	9	8.0%	10
実施例 3	A-1 100	添加せず	2.5	D-1 100	添加せず	2.5	(E)/(C)/(E)	2.5×2.5	21μm	7μm	2.0	8	4.5%	8
実施例 4	A-1 100	20	添加せず	D-1 100	添加せず	2.5	(E)/(C)/(E)	2.5×2.5	21μm	7μm	0.7	8	5.0%	9
実施例 5	A-1 100	添加せず	2.5	D-1 100	5	添加せず	(E)/(C)/(E)	2.5×2.5	21μm	7μm	1.8	8	6.0%	8
実施例 6	A-1 100	20	2.5	D-1 100	5	添加せず	(E)/(C)/(E)	2.5×2.5	21μm	7μm	0.7	9	8.0%	10
実施例 7	A-1 100	20	2.5	D-1 100	15	2.5	(E)/(C)/(E)	2.5×2.5	21μm	7μm	0.5	10	15.0%	10
実施例 8	A-2 100	20	2.5	D-1 100	5	2.5	(E)/(C)/(E)	2.5×2.5	21μm	7μm	4.0	10	10.0%	10
実施例 9	A-3 100	20	2.5	D-2 100	5	2.5	(E)/AD/(C)/AD/(E)	4.5×4.5	37μm	8μm	15	10	5.0%	10
比較例 1	A-1 100	20	2.5	D-1 100	添加せず	添加せず	(E)/(C)/(E)	2.5×2.5	21μm	7μm	0.8	5	5.0%	10
比較例 2	A-1 100	添加せず	添加せず	D-1 100	5	2.5	(E)/(C)/(E)	2.5×2.5	21μm	7μm	2.0	6	5.5%	8
比較例 3	A-1 100	20	2.5	D-1 100	5	2.5	(E)/(C)/(E)	未延伸	21μm	7μm	4.3	4	15.0%	5
比較例 4	A-3 100	20	2.5	D-2 100	添加せず	添加せず	(E)/AD/(C)/AD/(E)	4.5×4.5	37μm	8μm	15.0	6	5.5%	10
比較例 5	A-3 100	20	2.5	D-2 100	5	2.5	(E)/AD/(C)/AD/(E)	未延伸	38μm	8μm	26.0	5	10.0%	4
比較例 6	A-1 100	20	2.5				(C) 単層	2.5×2.5	単層	7μm	42	1	24.0%	2

\*)

(C) : 樹脂組成物 (C) 層

(E) : 樹脂組成物 (E) 層

AD : 接着性樹脂 (無水マレイン酸改修ポリプロピレン ; 三井化学 (株) 製 (アトマー0F551J))

\*) 2) mL/m<sup>2</sup>・day・atm (20℃-85%RH)

【0089】

【発明の効果】酸素バリア性および臭気バリア性に優れ、かつ透明性に優れた多層構造体を提供することが出

来る。かかる多層構造体は、食品用包装容器として好適に用いられ、特に好適には調味料包装用フレキシブルパウチとして用いられる。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 8 L 77/00

C 0 8 L 77/00

// C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

Fターム(参考) 3E086 BA04 BA15 BA35 BB05 BB15

BB22 CA01

4F100 AA00A AA00B AA00H AK01A

AK01B AK03B AK46B AK47A

AK69A AR00C BA02 BA03

BA10A BA10B BA10C BA15

CA30A CA30B DE01A DE01B

EJ37 GB15 GB16 GB23 JA20

JA20A JA20B JA20H JB16B

JD02A JK10 JL12C JN01

YY00 YY00A YY00B

4J002 BB031 BB121 BB211 BB231

BE031 BF021 CL031 DE147

DJ007 DJ017 DJ046 DJ056

DL006 FA046 FD016 FD207

GF00 GG01 GG02